

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報 (A)

昭62-169823

⑫ Int.Cl.⁴
C 08 G 65/04

識別記号
N Q D
N Q E

厅内整理番号
A-8016-4J
B-8016-4J

⑬ 公開 昭和62年(1987)7月27日

審査請求 未請求 発明の数 2 (全9頁)

⑭ 発明の名称 側鎖にエポキシ基を有するポリエーテル共重合体およびその製造法

⑮ 特願 昭61-10763

⑯ 出願 昭61(1986)1月20日

⑰ 発明者 三浦克人 尼崎市元浜町2丁目81

⑱ 発明者 中田哲也 茨木市上中条1-5-18

⑲ 出願人 大阪曹連株式会社 大阪市西区江戸堀1丁目10番8号

⑳ 代理人 弁理士門多透

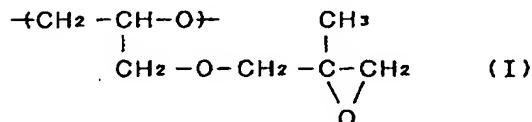
明細書

1. 発明の名称

側鎖にエポキシ基を有するポリエーテル
共重合体およびその製造法

2. 特許請求の範囲

(1) 主鎖構造が実質的に下記(I)式の構成単位
1~99モル%と下記(II)式の構成単位99~1モ
ル%とからなり、45℃において0.1%のベンゼン
溶液または80℃において0.1%のモノクロロベン
ゼン溶液で測定した還元粘度が0.01以上であるこ
とを特徴とする側鎖にエポキシ基を有するポリエ
ーテル共重合体。



(但し、(II)式において、Rは水素原子および置

換基を有していてもよい、アルキル基、アルケニ
ル基、シクロアルキル基、アリール基から選ばれ
る原子又は基であり、上記式(II)において、異
なるRを有する構成単位が同一ポリマー鎖に存在
していてもよい。)

(2) 上記(II)式を形成するモノマーがエチレン
オキシド、プロピレンオキシド、スチレンオキシ
ド、エピクロロヒドリン、エピプロモヒドリン、
アリルグリシジルエーテル、ブチルグリシジルエ
ーテル、フェニルグリシジルエーテルおよび酢酸
グリシジルから選ばれるモノマーである特許請求
の範囲第1項記載の共重合体。

(3) 2,3-エポキシプロピル-2',3'-エポキ
シ-2'-メチルプロピルエーテルと下記一般式
(III)から選ばれるモノマーとを下記一般式(i)
~(iv)から選ばれる有機錫化合物とリン酸アルキ
ルエステルとの熱縮合生成物である触媒の存在下
に重合させることを特徴とする側鎖にエポキシ基
を有するポリエーテル共重合体の製造法。



(但し、(III)式において、Rは水素原子および置換基を有していてもよい。アルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アリール基から選ばれる原子又は基である。)



(但し、(i)式において、Rは置換基を有していてもよい炭素数1~12のアルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アリール基及びアラルキル基より選ばれる基、Xはハロゲン原子、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシルオキシ基およびリン酸の部分エステル残基から選ばれる原子又は基であり、aは1~4を示す整数である。aが2以上のとき、Rは同一でも異なっていてもよく、またaが1又は2のとき、Xは同一でも異なっていてもよい。)



(但し、(ii)式において、Rは(i)式におけるRと同じである。bは1又は2であり、bが1のとき、cは3/2であり、bが2のとき、cは1である。また(ii)式化合物は(i)式化合物と錯体を形成していてもよい。)



(但し、(iii)式において、Rは(i)式におけるRと同じであり、R¹は(i)式におけるR又はXと同じである。また2個のR¹は同一でも異なっていてもよい。)



(但し、(iv)式において、R¹は(iii)式におけるR¹と同じであり、少なくとも1個は(i)式のRから選ばれる基である。X'は炭酸基、リンの酸基、リン酸の部分エステル残基、多塩基性カルボン酸基、多価アルコール残基から選ばれる基である。dはX'の塩基度に対応する1より大きい数である。)

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明はエポキシ樹脂やゴム材料としてあるいは反応中間体、接着剤、塗料用材料として有用な、側鎖にエポキシ基を有するポリエーテル共重合体およびその製造法に関する。

(従来技術)

側鎖に官能基をもつポリマーは各種の機能を期待できることから重要であり、そのため官能基を有するモノマーの重合研究が多くなされている。しかしながら、類似した重合反応性を示す官能基を2個以上有するモノマーの重合もしくは共重合では架橋反応が同時に進行するために不溶性ゲルを生じ、一方の官能基のみによって重合し、他方の官能基を残存させ、可溶性もしくは熱可塑性の、少なくとも高分子量のポリマーを得ることは通常困難なことであった。唯、ジエン類の共重合によってエチレン性不飽和基を側鎖に有するポリマーを合成する例としてエチレン-プロピレン-ジエンポリマーのような例があるが、これは特定の触媒に対し一方の不飽和基の重合反応性が顕著に異

なるジエンを利用しているものである。

側鎖にエポキシ基を有するポリマーとしては、ビニル重合性官能基とエポキシ基とを両方有するモノマーをラジカル開始剤によって重合させるような場合、例えばメタクリル酸グリシルをバーオキシドで重合させるような場合しか得られていない。

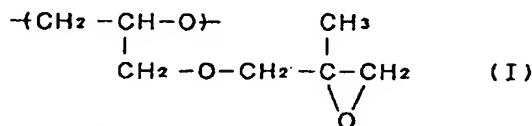
ポリエーテル主鎖を持つポリマーは、一般にエポキシドの開環重合によって合成することができるが、モノエポキシドとジエポキシドの共重合において、ジエポキシドの一方のエポキシ基のみを選択的に重合させ、他方のエポキシ基をポリマー側鎖として残存させて可溶性ポリエーテルを得る例はこれまで全く知られていない。

(発明の目的)

本発明は、特定のジエポキシドとモノエポキシドを特定の触媒を用いて重合させることによって、従来文献未記載の、種々の用途に対応しうる、側鎖にエポキシ基を有するポリエーテル共重合体及びその製造法を提供することを目的とする。

(発明の構成)

本発明は、主鎖構造が実質的に下記(I)式



の構成単位 1~99モル%と下記(II)式



(但し、(II)式において、Rは水素原子および置換基を有していてもよい、アルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アリール基から選ばれる原子又は基である。)の構成単位99~1モル%とからなり、45℃において0.1%のベンゼン溶液または80℃において0.1%のモノクロロベンゼン溶液で測定した還元粘度が0.01以上であることを特徴とする側鎖にエポキシ基を有するポリエーテル共重合体である。

また本発明は、2,3-エポキシプロピル-

2',3'-エポキシ-2'-メチルプロピルエーテルと下記一般式(Ⅲ)



(但し、(III)式において、Rは水素原子および置換基を有していてもよい、アルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アリール基から選ばれる原子又は基である。)

から選ばれるモノマーとを下記一般式(i)~(iv)



(但し、(i)式において、Rは置換基を有していてもよい炭素数1~12のアルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アリール基及びアラルキル基より選ばれる基、Xはハロゲン原子、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシルオキシ基およびリン酸の部分エステル残基から選ばれる原子又は基であり、aは1~4を示す整数である。aが2以上のとき、Rは同一でも異なっていてもよく、ま

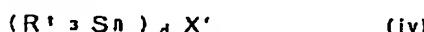
たaが1又は2のとき、Xは同一でも異なっていてもよい。)



(但し、(ii)式において、Rは(i)式におけるRと同じである。bは1又は2であり、bが1のとき、cは3/2であり、bが2のとき、cは1である。また(ii)式化合物は(i)式化合物と錯体を形成していくてもよい。)



(但し、(iii)式において、Rは(i)式におけるRと同じであり、R¹は(i)式におけるR又はXと同じである。また2個のR¹は同一でも異なっていてもよい。)



(但し、(iv)式において、R¹は(iii)式におけるR¹と同じであり、少なくとも1個は(i)式のRから選ばれる基である。X'は炭酸基、リンの酸系酸基、リン酸の部分エステル残基、多塩基性カルボン酸基、多価アルコール残基から選ばれる基である。dはX'の塩基度に対応する1より大

きい数である。)

から選ばれる有機錫化合物とリン酸アルキルエーテルとの熱縮合生成物である触媒の存在下に重合させることを特徴とする側鎖にエポキシ基を有するポリエーテル共重合体の製造法である。

本発明のポリエーテル共重合体の構成単位(I)式を形成させる原料モノマー、2,3-エポキシプロピル-2',3'-エポキシ-2'-メチルプロピルエーテルは、本発明者らの調査範囲では従来文献に未記載の化合物であり、該化合物については既に特許出願した(特願昭60-247712号)。

この化合物は、例えはアリルメタアリルエーテルを過酸化水素、過酸などを用いてエポキシ化することによって合成できる。

この化合物は従来よく知られている同環複合触媒、例えは有機アルミニウム-水などによって重合させると急速に架橋反応が進行し溶剤可溶性のポリマーは得られない。また本発明と同様の他のモノエポキシドとの共重合においても可溶性ポリマーは得られない。

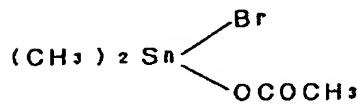
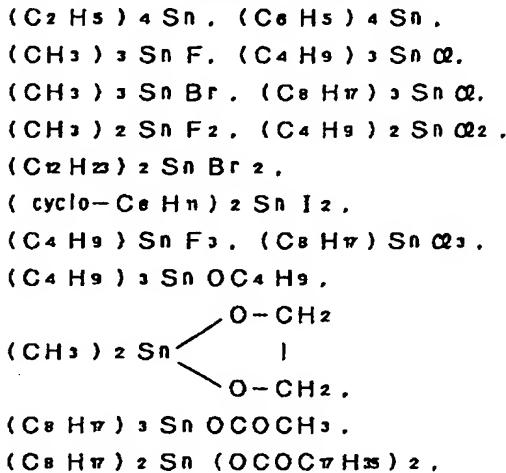
本発明は、本出願人の米国特許第3,773,694号明細書に記載された特定の有機錫化合物(A)とリン酸アルキルエステル(B)との熱縮合生成物が特定のジエポキシドとモノエポキシドとの開環共重合用触媒として選択的に作用し、生成ポリマーも側鎖にエポキシ基をもつ機能性ポリマーとして非常に有用であることを見出したことに基いている。

本発明のポリエーテル共重合体の構成単位(II)式を形成させる上記一般式(iii)化合物の具体例としては、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブタジエンモノオキシド、ビニルシクロヘキサンオキシド、スチレンオキシド、エピクロロヒドリン、エピプロモヒドリン、アリルグリシジルエーテル、ブチルグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル、酢酸グリシジル、ブロビオノ酸グリシジル、安息香酸グリシジル、ケイ皮酸グリシジル、などが挙げられる。これらの一種又は二種以上の化合物を共重合成分として用いることができる。即ち、本発明のポリエーテル共重合

体の構成単位(II)は上記二種以上のモノマーから形成される構成単位が同一ポリマー鎖に存在していてよい。

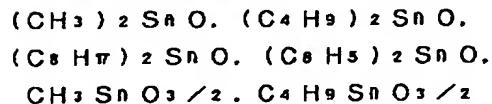
本発明の触媒成分である上記(i)～(iv)式の有機錫化合物(A)の具体的な例としては以下のものを挙げることができる。

一般式(i)に属する化合物としては、

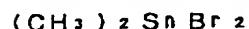
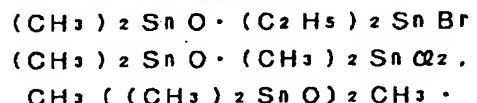


などが挙げられる。

一般式(ii)に属する化合物としては、

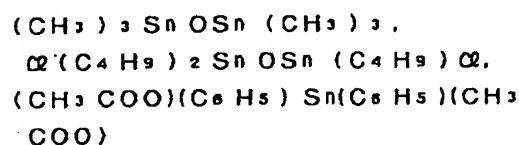


などが挙げられ、また一般式(i)と一般式(ii)の化合物の錯体の例としては、



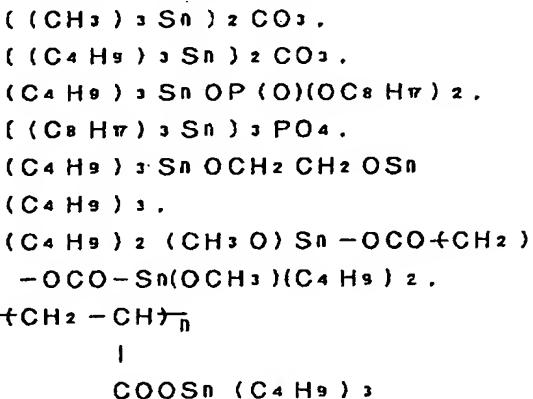
などが挙げられる。

一般式(iii)に属する化合物としては、



などが挙げられる。

一般式(iv)に属する化合物としては、



などが挙げられる。

本発明の触媒を構成する他の成分であるリン酸アルキルエステル(B)としては、下記一般式(IV)で表わされる正リン酸の完全もしくは部分エ斯特ルが用いられる。



(但し、(IV)式において、R²は水素もしくは炭

特開昭62-169823(5)

素数2以上のアルキル基、アルケニル基又はシクロアルキル基であり、少くともR²のうち1個は水素原子以外の基である。)

上記(IV)式の具体的な例としては、

(C₂H₅)₃PO₄, (C₃H₇)₃PO₄,
(C₄H₉)₃PO₄, (C₈H₁₇)₃PO₄,
(CH₂-CH-CH₂)₃PO₄,
(C₆H₁₁)₃PO₄,
(CH₂-CH₂)₃PO₄,
(CH₂C₃H₅)PO₄, (C₂H₅)₂HPO₄,
(C₄H₉)₂HPO₄, (C₄H₉)H₂PO₄
などが挙げられる。

本発明の触媒は、上記有機錫化合物(A)とリン酸アルキルエステル(B)との混合物を150℃～300℃の温度範囲で加熱することによって縮合生成物として得られる。溶媒は必要があれば使用してもよい。上記(A)成分と(B)成分は通常含まれる錫原子とリン原子との比で1:10～10:1の範囲になるように用いられる。

上記触媒生成反応において、(A)成分及び

%のものであって、45℃において0.1%のベンゼン溶液または80℃において0.1%のモノクロロベンゼン溶液で測定した還元粘度が0.01以上、好ましくは0.01～5、特に好ましくは0.05～3の範囲のものが良好な利用性をもっている。エポキシ樹脂として利用する場合、構成モル比は式(I)が30モル%以上のものがよく、またゴムとして利用する場合は、式(I)が5モル%前後のものが好ましい。反応中間体として利用する場合は、その用途に応じて多彩な組成が考えられる。

(発明の効果)

本発明のポリマーは、新規な特定ジエポキシドを用い、これにモノエポキシドを組合せ、特定の触媒を用いて重合させることによって得られる、側鎖にエポキシ基を有する新規なポリエーテル共重合体であり、エポキシ樹脂、ゴム材料、反応性中間体、接着剤、塗料用材料などに有用な高機能ポリマーである。

(実施例)

実施例1

(B)成分の種類に従って種々の比較的簡単な物質が縮合反応で生成脱離する。得られた縮合物は縮合度の種々の段階で目的とする活性を示す。最適の縮合度は、(A)成分と(B)成分の種類と比率によって異なるが、それらは実験的に容易に定めることができる。縮合物は、一般に初期においてはヘキサン、ベンゼンなどの溶媒に可溶であるが、縮合反応の進行によって不溶化する。

本発明のポリエーテル共重合体は、上記縮合生成物を触媒として2,3-エポキシプロピル-2',3'-エポキシ-2'-メチルプロピルエーテルと上記(IV)式化合物を通常脂肪族炭化水素類、芳香族炭化水素類などの溶媒の存在下又は非存在下に10～80℃で通常搅拌又は振盪下で重合させることによって得られる。触媒の使用量は総原料モノマー100重量部に対して0.01～1.0重量部の範囲が適当である。反応の際反応系の水分は可能な限り低くすることが望ましい。

本発明のポリエーテル共重合体は、式(I)と式(II)の構成単位の量比が1～99:99～1モル

搅拌機、温度計及び蒸留装置を付した三ツ口フラスコにジアチル錫オキシド10.0g、トリアチルホスフェート23.4gを入れ、窒素気流下に搅拌しながら260℃で15分間加熱して留出物を留去させ、残留物として固体状の縮合物質を得た。このものを触媒として以下の重合を行った。

内容量50mlのガラス製アンプルの内部を窒素置換し、上記縮合物質30mgと水分10ppm以下の2,3-エポキシプロピル-2',3'-エポキシ-2'-メチルプロピルエーテル12g及びブロビレンオキシド20gを仕込み、封管後アンプルを振盪しながら40℃で50時間反応させた。反応後反応物をメタノール(2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-第三アチルフェノール)0.5重量%含有)100ml中に投入して一晩浸漬後メタノールを傾斜除去し、更に、上記メタノール100mlによる洗浄を二度繰り返した後、減圧下100℃にて8時間乾燥して粘着状ゴム質ポリマー29gを得た。第1表に仕込みモノマーモル比、反応条件及び生成ポリマーの各成分組成比等を示した。また本例によっ

て得られた共重合体の赤外線吸収スペクトルを第1図に示し、¹H NMRスペクトルを第6図に示した。

実施例2～5

実施例1と同じ触媒を用いて同様の方法で、第1表に示されるようなモル比の仕込みモノマー、触媒量及び反応条件で共重合を行い、それぞれ共重合体を得た。得られた共重合体の成分組成比を第1表に示した。ここに示した共重合体の成分組成比は¹H NMRにより求めた。また実施例2～5によって得られた共重合体の赤外線吸収スペクトルをそれぞれ第2図～第5図に示し、実施例2によって得られた共重合体の¹H NMRスペクトルを第7図に示した。

第1表

| | 実施例1 | 実施例2 | 実施例3 | 実施例4 | 実施例5 |
|---|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| 仕込みモノマー（モル%） | | | | | |
| 2,3-エポキシプロピル-2',3'-エポキシ -2' -メチルプロピルエーテル | 20 80 | 30 70 | 80 20 | 5 95 | 40 60 |
| プロピレンオキシド | | | | | |
| エピクロロヒドリン | | | | | |
| グリシジルアセテート | | | | | |
| スチレンオキシド | | | | | |
| 触媒量（mg/モノマー モル） | 0.52 | 0.32 | 0.62 | 0.26 | 0.86 |
| 反応温度（℃） | 40 | 45 | 50 | 50 | 50 |
| 反応時間（時間） | 50 | 50 | 70 | 60 | 70 |
| 生成共重合体 | | | | | |
| 收率（%） | 91 | 89 | 65 | 70 | 78 |
| 還元粘度 | 2.48 ^{*1} | 0.82 ^{*2} | 0.15 ^{*1} | 0.35 ^{*1} | 0.78 ^{*1} |
| モノマー換算のポリマー組成（モル%） | | | | | |
| 2,3-エポキシプロピル-2',3'-エポキシ -2' -メチルプロピルエーテル | 16 84 | 21 79 | 75 25 | 4 96 | 31 69 |
| プロピレンオキシド | | | | | |
| エピクロロヒドリン | | | | | |
| グリシジルアセテート | | | | | |
| スチレンオキシド | | | | | |

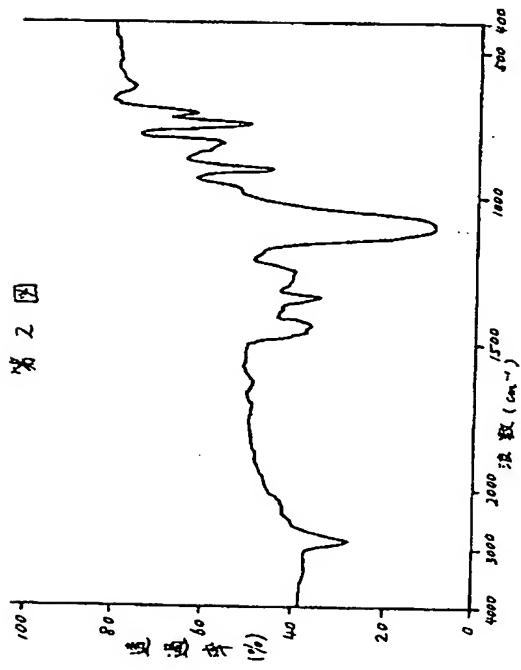
註 *1: 45℃において 0.1%のベンゼン溶液での測定値

*2: 80℃において 0.1%のモノクロロベンゼン溶液での測定値

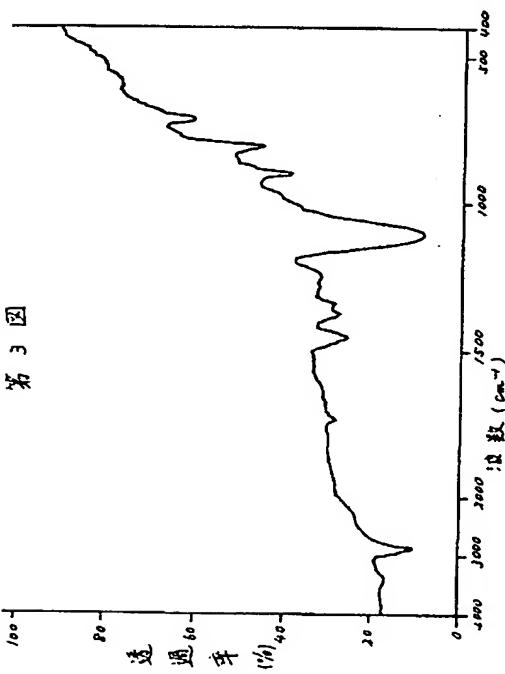
4. 図面の簡単な説明

第1図～第5図は、それぞれ実施例1～5によって得られた共重合体の赤外線吸収スペクトルであり、第6図～第7図は、それぞれ実施例1～2によって得られた共重合体の¹H-NMRスペクトルである。

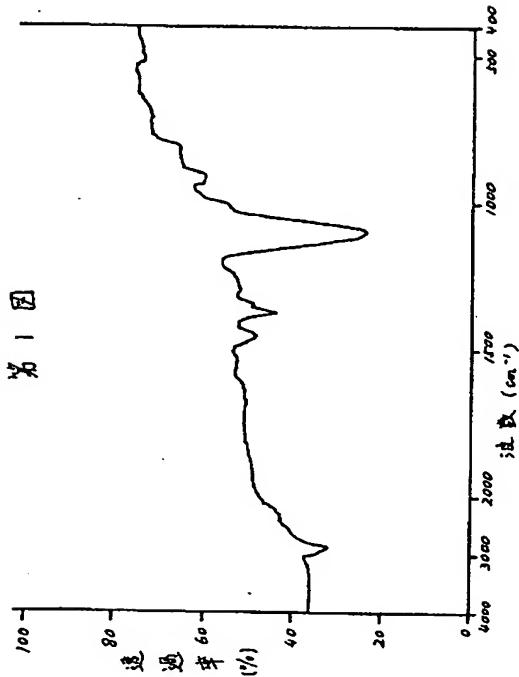
出願人 大阪曹達株式会社
代理人 弁理士 門多 透



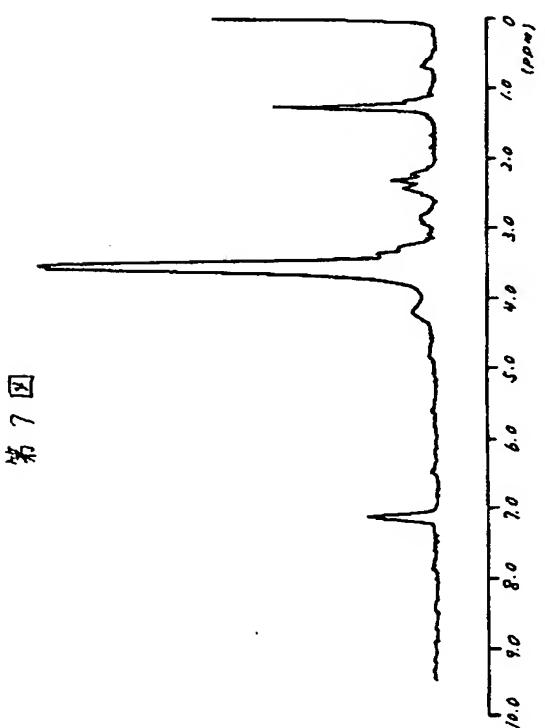
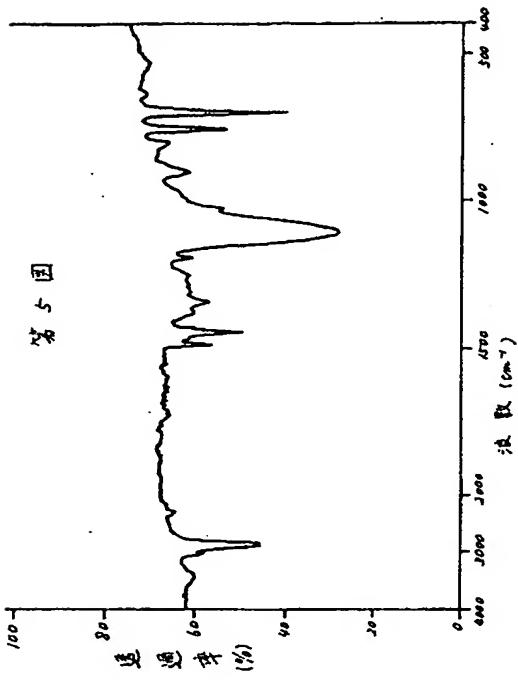
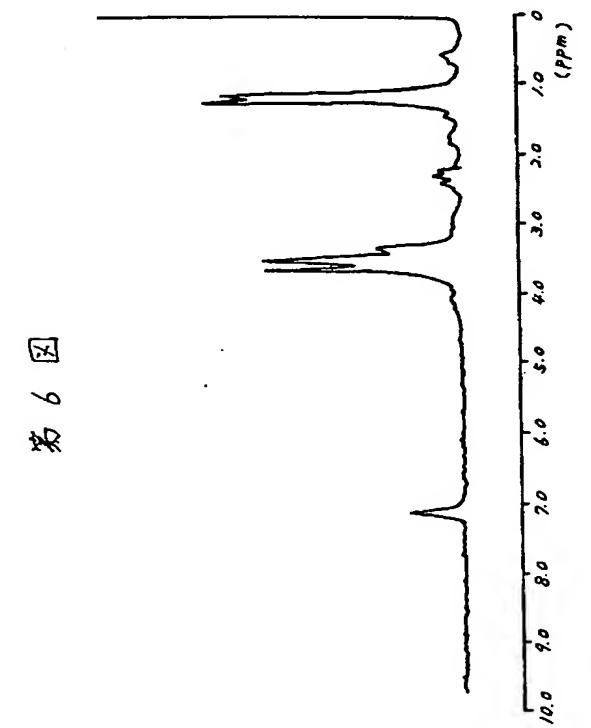
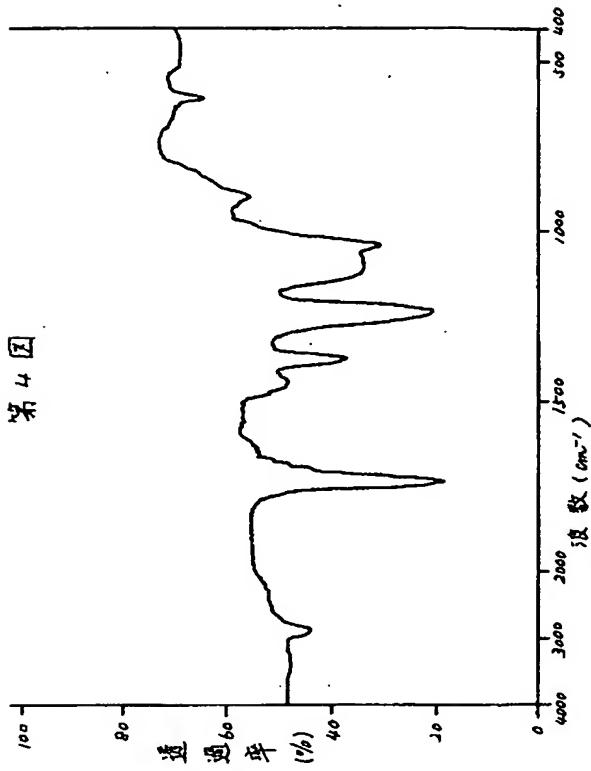
第2図



第3図



第1図



手 続 補 正 書 (自発)

昭和62年 2月10日

特許庁長官 黒田明雄殿

1. 事件の表示 昭和61年特許願第10763号
 2. 発明の名称 割離にエポキシ基を有するポリエーテル共重合体およびその製造法
 3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

〒550 大阪市西区江戸堀1丁目10番8号
 大阪曹達株式会社
 代表者 横田範之

4. 代理人 〒550 大阪市西区江戸堀1丁目10番8号
 大阪曹達株式会社内

弁理士(7665) 門多透

5. 補正の対象 明細書の「発明の詳細な説明」の欄
 6. 補正の内容

(1) 明細書第20頁の第1表を別紙のとおり訂正する

セキ

62.2.12
特許庁

第1表

| | 実施例1 | 実施例2 | 実施例3 | 実施例4 | 実施例5 |
|--|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|
| 仕込みモノマー(モル%) 2,3-エポキシプロピル-2',3'-エポキシ -2' -メチルプロピルエーテル プロピレンオキシド エピクロロヒドリン グリシジルアセテート ステレンオキシド | 20 80 | 30 70 | 80 20 | 5 95 | 40 60 |
| 触媒量(g/モノマー・モル) 反応温度(℃) 反応時間(時間) | 0.07 40 50 | 0.06 45 50 | 0.08 50 70 | 0.05 50 60 | 0.09 50 70 |
| 生成共重合体 収率(%) 還元粘度 モノマー換算のポリマー組成(モル%) 2,3-エポキシプロピル-2',3'-エポキシ -2' -メチルプロピルエーテル プロピレンオキシド エピクロロヒドリン グリシジルアセテート ステレンオキシド | 91 2.48 ^{*1} | 89 0.82 ^{*2} | 65 0.15 ^{*1} | 70 0.35 ^{*1} | 78 0.78 ^{*1} |
| | 16 84 | 21 79 | 75 25 | 4 96 | 31 69 |

註 *1: 45℃において 0.1%のベンゼン溶液での測定値

*2: 80℃において 0.1%のモノクロロベンゼン溶液での測定値